

公開特許公報

昭53-126093

⑤Int. Cl.²

識別記号

⑥日本分類

庁内整理番号

④公開 昭和53年(1978)11月2日

C 08 F 246/00

26(3) C 162.11

7823-45

C 08 F 2/22 //

26(3) A 15

7195-45

C 08 F 20/26

26(3) C 31

7442-45

C 08 F 212/14

26(3) C 162.1

7823-45

C 08 F 220/38

発明の数 1

審査請求 有

(全 8 頁)

③改良された安定性を有する重合体水性エマル
ションの製造方法

⑦発明者 小宮重夫

岡山市金岡東町3丁目1番12号

①特 願 昭52-42204

⑧出願人 日本エクスラン工業株式会社

②出 願 昭52(1977)4月12日

大阪市北区堂島浜通一丁目25番
地の1

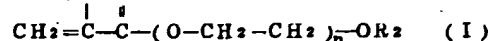
明 細 書

1. 発明の名称

改良された安定性を有する重合体水性エマル
ションの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 無乳化剤系重合体水性エマルションの作製に当たり、下記一般式(I)で表わされるポリオキシエチレン単位を含有するビニル単量体(A)が全単量体混合物中の0.01~30重量%を占めてなり、残部が1種又は2種以上のラジカル重合可能な他のビニル単量体(B)からなる単量体混合物を水系媒体中で共重合させることを特徴とする改良された安定性を有する重合体水性エマルションの製造方法。

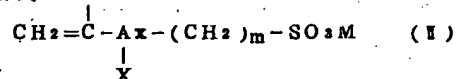
一般式; R₁ O

(式中 R₁ は H 又は CH₃; R₂ は H、CH₃ 又は -C₆H₄-(CH₂)_m-H; n は 4~30 の整数であり、m は 0~20 の整数を示す。)

(2)

2. ビニル単量体(B)として下記一般式(II)

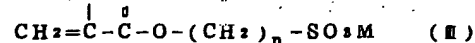
で表わされるものを用いる特許請求の範囲第1項記載の重合体水性エマルションの製造方法。

一般式: R₁

(式中 R₁ は H 又は CH₃; A はベンゼン環; X は H 又は C₁~C₄ のアルキル基; M は H、NH₄ 又はアルカリ金属原子; x は 0 又は 1 であり、m は 0~4 の整数である。)

3. ビニル単量体(B)として下記一般式(III)

で表わされるものを用いる特許請求の範囲第1項記載の重合体水性エマルションの製造方法。

一般式; R₁ O

(式中 R₁ は H 又は CH₃; M は H、NH₄ 又はアルカリ金属原子であり、n は 1~4 の整数を示す。)

(3)

4. 共重合反応を、エチレン系不飽和カルボン酸又はその塩とエチレン系不飽和スルホン酸又はその塩とを結合含有してなる水溶性重合体の存在下にて行なり特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載の重合体水性エマルションの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はすぐれた安定性を有する重合体水性エマルションの製造方法に関するものであり、更に詳しくは実質的に乳化剤を含有しない水性エマルションを作製するに当たり、ポリオキシエチレン単位を含有する特定のビニル単量体を必須の共重合成分として特定量共重合せしめることにより、化学的安定性を著しく高めた重合体水性エマルションを製造する方法に関するものである。

従来より、重合体水性エマルションはその安定性を保持するために重合時に低分子量の乳化剤を添加して作製されるかあるいは、重合後において低分子量の乳化剤や分散剤を配合して調

(5)

剤を改善するため、近年低分子乳化剤を使用しない水性エマルションが注目され、かかる無乳化剤系重合体水性エマルションあるいはその製造方法の研究が多岐に亘ってなされている。

これら無乳化剤系重合体水性エマルションは従来の乳化剤含有エマルションに比べると種々の優れた特徴を有しているが、その反面化学的安定性、特に電解質に対する安定性が通常の乳化剤含有水性エマルションに比べて著しく低減し、少量の電解質添加によっていとも簡単に沈殿又は凝固などの現象を惹起するという欠点を内在するものであった。かかる欠点はとりわけ多量の電解質及びその他の物質と混合して使用する塗膜用、セメントもしくはモルタル混和用、接着剤用、紙加工用及び繊維処理用等の用途に対しては種々なるトラブルを派生するものとなり、実用上の困難性をもたらすものであった。

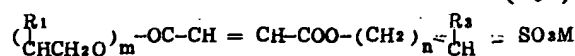
無乳化剤系水性エマルションの化学的安定性を改善する手段として、例えば特開昭51-30284号公報に記載の如き一般式 R:O-

特開昭53-126093(2)

製されるのが普通である。近年、塗料用、セメント若しくはモルタル混和用、接着剤用、繊維処理用及び紙加工用等に重合体水性エマルションを使用せんとする要請が増えているが、かかる用途に対してはエマルションから重合体のみを収出して使用するのではなく、エマルションがそのまゝの形態で使用されるのが常である。従って該エマルションが乳化剤や分散剤を含有しているような場合には、含有せる乳化剤等に起因するエマルションの発泡現象が惹起され、加工上の取扱いが非常に困難になる。むろん一方では発泡を防止する目的で消泡剤を添加する手段も試みられてはいるが、かかる消泡剤を添加して作製したエマルションを塗料用もしくはセメント用の如き上記の用途に使用した場合は、乳化剤もしくは消泡剤などの副次的作用により、作製される皮膜や成形物の機械的強度及び防湿性などの性能が著しく低下し実用上大きな支障となる。

かかる乳化剤含有エマルションに付随する欠

(6)



(R₁ は H もしくは C₁ ~ C₄ のアルキル基 ; R₂ は H もしくは C₁ ~ C₂₂ のアルキル基 ; m は 5 ≤ m ≤ 150 ; R₃ は H で n = 1 ~ 3、もしくは R₃ はメチル基で n = 2 ; M はアルカリ金属もしくはアンモニウム塩基等の1価のカチオン) で示される単量体を共重合成分の1種として共重合させる方法が提唱されているが、かかる単量体を用いた場合、化学的安定性はある程度向上するものの、しかし十分満足し得るものとはいいがなく、また該単量体のラジカル重合性が著しく低いため重合反応に長時間を要し、かつ反応率が低く実用的には採用し難いという不都合が派生されるのである。加うるに該単量体の製造工程が複雑であることも欠点の1つと云えよう。

ここにおいて、本発明者は無乳化剤系重合体水性エマルションの持つ上記欠点を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、重合体水性エマルションを作製するに当たり、ポリオキシエチレン単

(7)

位を含有する特定のビニル単量体を共重合成分の必須成分として共重合せしめることにより、得られる重合体水性エマルジョンの化学的安定性、特に電解質に対する安定性が著しく向上することを見出し、本発明に到達した。

本発明の主要な目的は、従来の、乳化剤や分散剤などを含有しない水性エマルジョンでは容易に到達し得なかった優れた化学的安定性を有する無乳化剤系重合体水性エマルジョンを有利に得る方法を提唱することにある。

本発明の他の主要な目的は、塗料用、セメントもしくはモルタル混和用、皮膜形成用、接着剤用、繊維処理用及び紙加工用としてその性質の著しく改善された重合体水性エマルジョンを提供することにある。

本発明の更に異なる他の目的は、微細な粒子径であり、かつ機械的安定性及び凍結安定性を有する重合体水性エマルジョンを提供することにある。

本発明のまた更に異なる他の目的は、以下に

(9)

造又はセメントもしくはモルタルの混練の如く重合体水性エマルジョンを多量の電解質と混合して使用する製造工程に適用する場合、本発明に係る重合体水性エマルジョンを使用すれば、何等沈殿、凝固現象が惹起されず良好な混用効果がもたらされる。

また、本発明方法に従って得た重合体水性エマルジョンは、別段他の添加物、例えばポリビニルアルコール、低分子量のアニオン活性剤等を何等添加することなくその化学的安定性を顕著に改善し得るものである。さらに、本発明にかかる重合体水性エマルジョンは発泡性が殆んど認められないため消泡剤使用をも不必要とするものである。従って、例えば皮膜形成用に使用した場合、添加剤、消泡剤などの副資材による悪影響を受けず、得られた皮膜の耐剥離性、耐水性及び強度などの物性が何等損なわれるということがない。

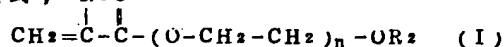
さらに、本発明に係る重合体水性エマルジョンは機械的安定性及び凍結安定性においても

特開昭53-126093(3)

記載する本発明の具体的な説明により明らかとなる。

かくの如き本発明の目的は、無乳化剤系重合体水性エマルジョンの作製に当たり、下記一般式 (I) で表わされるポリオキシエチレン単位を含有するビニル単量体 (A) が全単量体混合物中の 0.01 ~ 30 重量% を占めてなり、残部が 1 種又は 2 種以上のラジカル重合可能な他のビニル単量体 (B) からなる単量体混合物を水系媒体中で共重合させることによって達成される。

一般式 ; R_1O



[式中 R_1 は H 又は CH_3 ; R_2 は H、 CH_3 又は $C_6H_5-(CH_2)_m-H$; n は 4 ~ 30 の整数であり、 m は 0 ~ 20 の整数を示す。]

かかる本発明方法に従って得た重合体水性エマルジョンは、乳化剤もしくはその他の添加剤を全く含有していないにも拘らず極めて優れた化学的安定性を有している。従って、塗料の製

(10)

従来の無乳化剤系重合体水性エマルジョンに比べてすぐれている。

かくの如く、本発明に係る重合体水性エマルジョンは種々のメリットを有しているため、従来は適用し難かった皮膜形成用、接着剤用、繊維処理用及び紙加工用は勿論、特に塗料用及びセメントもしくはモルタル混和用に有利に使用し得ることとなり、その産業上の価値は極めて大きいものがある。

ここにおいて、本発明にかかる無乳化剤系重合体水性エマルジョンを作成するに当たり、重要なことは共重合せしめんとする全単量体混合物総量量に対して一般式 (I) で表わされる単量体の使用量を 0.01 ~ 30 重量% の範囲に維持することにある。かかる使用量が 0.01 重量% に満たない場合は本発明の目的である化学的安定性が得られないし、一方 30 重量% を越える場合は得られるエマルジョンから形成された皮膜の物性、特に機械的強度及び耐水性が著しく低下し実用に供することが出来ない。なお、エ

(11)

マルションの化学的安定性とこれらから作製した皮膜の物性とを実用上更に好ましい範囲内に保つためには一般式 (I) で表わされる単量体の使用量を 0.5 ~ 1.0 重量% の範囲に維持することが好ましい。

ここにおいて、無乳化剤系重合体水性エマルションとは、重合を行なう前もしくは重合中もしくは重合後においていかなる低分子乳化剤も添加せず、作製されたものを意味する。

本発明に係る重合体水性エマルションの好適な製造方法として、低分子乳化剤の非存在下において上記一般式 (I) で表わされるビニル単量体 (A) ならびに下記一般式 (II) 及び／又は下記一般式 (III) で表わされるビニル単量体の如きスルホン酸又はその塩を含有するビニル単量体及び他の少なくとも 1 種の共重合可能なビニル単量体からなる単量体群 (ビニル単量体 (B)) より構成される単量体混合物を、特定の水溶性重合体の存在下又は非存在下において、通常ラジカル重合の手法によって共重合

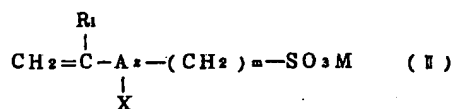
(13)

一般式 (I) で表わされるビニル単量体及び他の少なくとも 1 種の共重合可能なビニル単量体を特定の水溶性重合体の存在下において、通常ラジカル重合の手法によって共重合せしめる方法等に代表されるように、ポリオキシエチレン単位を含むビニル単量体及びスルホン酸基を含むビニル単量体及びその他のビニル単量体からなる単量体混合物を特定の水溶性重合体の存在下又は非存在下で共重合せしめるか若しくはポリオキシエチレン単位を含むビニル単量体とその他のビニル単量体を特定の水溶性重合体の存在下で共重合せしめる方法を挙げることが出来る。



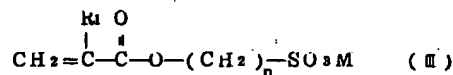
特開昭53-126093(4)

せしめる方法、あるいは上記一般式 (I)
一般式:



[式中 R₁ は H 又は CH₃ ; A はベンゼン環 ;
X は H 又は C₁ ~ C₄ のアルキル基 ; M は
H、NH₄ 又はアルカリ金属原子 ; z は 0
又は 1 であり、n は 0 ~ 4 の整数である。]

一般式:



[式中 R₁ は H 又は CH₃ ; M は H、NH₄
又はアルカリ金属原子であり、n は 1
~ 4 の整数を示す。]

(14)

また、一般式 (I) で表わされるビニル単量体とはポリオキシエチレン単位を結合含有するアクリル酸エステル類もしくはメタクリル酸エステル類であり、例えばポリエチレングリコール (9 モル) モノ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (23 モル) モノ (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (9 モル) モノ (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (23 モル) モノ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (30 モル) モノ (メタ) アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール (30 モル) モノ (メタ) アクリレート等のポリエチレングリコールモノアクリレートもしくはメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノアクリレートもしくはメタクリレート、アルキル置換フェノキシポリエチレングリコールモノアクリレートもしくはメタクリレート等を挙げることが出来る。

また一般式 (II) で示されるスルホン酸基も

しくはその塩を含有するビニル単量体としては、例えばビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、p-スチレンスルホン酸等の不飽和炭化水素スルホン酸又はこれらのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩を、また一般式(Ⅱ)で示されるビニル単量体としては、例えばアクリル酸スルホプロピル、メタクリル酸スルホエチル、メタクリル酸スルホプロピル等のアクリル酸もしくはメタクリル酸のスルホアルキルエステル類またはこれらのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩を挙げることが出来る。

因みに、これら一般式(Ⅱ)もしくは(Ⅲ)で表わされるビニル単量体の使用割合についても言及しておく。即ち、特定の水溶性重合体の非存在下において共重合を行なう場合には、それらの使用量は全単量体混合物総量に対して、0.1~15重量%に維持することが望ましく、一方特定の水溶性重合体の存在下において共重合を行なう場合にはそれらは使用しても使用し

ことができる。また、(D)成分としては、スルホン化スチレン、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸等のスルホン化不飽和炭化水素類およびこれらの塩；メタクリル酸スルホエチルエステル、メタクリル酸スルホプロピルエステル等のアクリル酸またはメタクリル酸のスルホアルキルエステル類およびこれらの塩等を挙げることが出来る。

またさらに、特定の水溶性重合体として公知のビニルアルコール誘導体を使用することも出来る。ここにおいて使用するビニルアルコール誘導体とは例えばビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、スルホプロピルメタクリレート、p-スチレンスルホン酸等、又はこれらの塩と酢酸ビニルとを共重合せしめた共重合体をメチルアルコールを含むアルカリ又は酸液中でけん化して得られるもの或いは、ポリビニルアルコールを臭素、沃素等で処理した浸透性亜硫酸ソーダで処理して得られるもの或いはまた、ポリビニ

なくてもよいが、使用するなら使用量は全単量体混合物総量に対して15重量%以下に調整することが好ましい。

前記例示における特定の水溶性重合体とは、該重合体構成単位としてエチレン系不飽和カルボン酸若しくはその塩からなる単量体単位((C)成分)とエチレン系不飽和スルホン酸若しくはその塩からなる単量体単位((D)成分)を結合含有せしめ、水溶性となした重合体であり、如何なる方法によって得られた重合体であっても、最終的に前記(C)、(D)両成分を含有する水溶性重合体であれば本発明に有効に使用し得るが、一般に(C)成分と(D)成分とを周知の方法にて共重合せしめることにより製造することができる。

なお、かくの如き水溶性重合体中に導入される(C)成分としては、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和一価カルボン酸およびこれらの塩；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和多価カルボン酸およびこれらの塩等を挙げる

ルアルコールを濃厚硫酸水溶液中で加熱して得られる重合体の如きスルホン基又は硫酸基を含有するもの等の総称である。

また、本発明におけるビニル単量体混合物の共重合方法は、低分子乳化剤を添加しないこと以外、従来の乳化重合と同様の条件を採用して行なわれる。即ち、重合せんとする単量体混合物と、所定量の水溶性触媒を水に溶解した水溶液あるいは特定の水溶性重合体を使用する場合は該単量体混合物の総重量に対して0.5~10重量%の上記水溶性重合体ならびに所定量の水溶性触媒を水に溶解した水溶液とを重合系に供給し、必要に応じて連鎖移動剤などを添加した後、所定の温度にて重合を行なう。重合方法としては、バッチ重合法あるいは連続重合法のいずれを用いてもよく、又バッチ重合法においては重合せんとする単量体混合物及び触媒等を含む水溶液を供給する方式として一括仕込方式、分割添加方式及び連続添加方式などがありいずれの方式も採用出来るが、本発明の効果を充分

発揮せしめるには連続添加方式が最も好ましい。

かくの如き重合に適用される上記一般式 (I) ならびに (II) 及び / 又は (III) で表わされる単量体以外の他のビニル単量体とは、ブタジエン、イソブレン等の共役ジエン単量体類；スチレン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン等の芳香族単量体類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアニ化ビニル単量体類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル類；塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニリデン等のハロゲン化ビニル及びハロゲン化ビニリデン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類等の単独もしくは混合物が用いられる。またアクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、N-メチロールアクリルアミド等の従来から反応性あるいは架橋性単量体と称されている単量体類を共重合成分として使用すれば、得られるエマルシ

ない。なお、実施例に示される百分率及び部は、特に断りのない限り全て重量基準によるものである。

なお、以下の実施例において用いた粘度及び粒子径の測定ならびに化学的安定性及び機械的安定性の評価はそれぞれ下記の方法を用いて行なったものである。

(I) 粘度：B型粘度計B.M.型（東京計器製造所製商標名）を用い、25°Cにおいて測定した。

(II) 粒子径：分光光度計F.P.W-4型（日立製作所製）を用い固形分濃度0.4%のエマルション希釈液において白色光の透過率を測定し、別に求めた粒子径対透過率の関係を示す検量線を用いて粒子径を計算した。

(III) 化学的安定性：固形分20%のエマルション5部に種々の濃度の塩化カルシウム（電解質）水溶液5部を添加して凝集物発生有無を観察し、凝集物が発生した時に加えた塩化カルシウム水溶液の最低濃度（%表示）をもって示す。この数値は大きい程化学的安定性が優れている。

ンから形成される皮膜の化学的、機械的強度等皮膜の物性が著しく向上され得ることは云うまでもない。

かくの如き共重合に適用される触媒としては、過硫酸塩などの様な公知のラジカル発生水溶性重合触媒であれば何でも使用することが出来るが、特に過硫酸塩と還元性スルホキシ化合物（場合により第1鉄イオンを併用することも出来る。）との組合せ、塩素酸塩と還元性スルホキシ化合物との組合せなどからなるレッドクス系触媒の選択使用が好ましい。

かくして本発明方法によって得られる重合体水性エマルションは、その固形分濃度が15重量%以上の高濃度のものであり、しかも加熱濃縮することによって何等凝集もしくは沈殿等を生ずることなく更に高濃度のエマルションを容易に得ることが出来る。

以下、本発明に関する理解をより容易にするために実施例を記載するが、これらの実施例によって本発明の範囲は何等限定されるものでは

ことを示し、特に50%以上であれば著しく優れていると判断出来る。

III 機械的安定性：エマルション100gを、

30.0 mlのビーカーに投入し、ホモミキサーを用いて回転数7300 r.p.m. で30分間攪拌し、発生した凝集物の重量を測定し、該試料中に含まれる全重合体重量に対する百分率を求めて機械的安定性の尺度とした。この数値の小さい程機械的安定性が優れており、0.1%未満であれば充分実用的に満足できると認めた。

実施例 1

先ずイオン交換水250部及び塩化第1鉄0.0063部を重合槽に供給しておく。次に重合槽内の温度を60°Cに保ち攪拌下において、スルホプロピルメタクリレート（SPMAと記す）4部及びポリエチレングリコール（23モル）モノアクリレート（23Mと記す）4部を50部のイオン交換水に溶解した水溶液、スチレン（Stと記す）52部及びブチルアクリレート（BuAと記す）40部からなる単量体混合

液、4%過硫酸アンモニウム水溶液50部ならびに6.8%酸性亜硫酸ソーダ水溶液50部をそれぞれ別個の供給口より該重合槽内に連続的に滴下して重合を開始する。これら単量体及び触媒液の滴下は30分間で終了する様に滴下速度を調節し、滴下終了後も更に1時間30分同一条件に保って重合を継続する。かくして得られた重合体水性エマルションは、固形分濃度20.8%、pH2.5、粘度7c.p.sであり粒子の平均径は100 μ であった。該エマルションについて化学的安定性を調べた結果、50%以上を示し著しく優れた化学的安定性を有しており、また機械的安定性についても著しく優れていて、かつ発泡性も殆んど認められず、極めて良好なエマルションであった。

これに反し、上記の操作において23Mを使用せず、その他は上記と全く同一の方法によって作成した重合体エマルションは、固形分濃度、pH、粘度、粒子径及び機械的安定性等については良好な性能を有していたが化学的安定性は

集を生ずる化学的に極めて不安定なエマルションであるが本発明方法に従ってポリオキシエチレン単位含有単量体を特定量共重合した重合体エマルションは固形分濃度、粒子径、粘度ならびに機械的安定性などに優れた特性を維持したまま化学的に著しく優れた安定性を有していることが容易に理解出来るであろう。



3%に過ぎず極めて劣悪であった。

実施例 2

実施例1と同様な要領で、単量体の種類及び量を第1表の(a)~(d)の様に變化させ、いずれも2時間重合を行なって重合体水性エマルションを作製した。このうち(c)、(d)については特定の水性重合体存在下に於いて重合を行なったものである。

かくして得られたエマルションの化学的安定性、機械的安定性、固形分濃度、粒度及び粒子径について測定した結果を第1表に示す。

また比較例として上記(a)~(d)の各々においてポリオキシエチレン単位含有単量体を使用せずその他は上記の例と全く同様な操作を行なって重合した例を第1表の(e)~(h)に示す。この様にして得られたエマルションについて上記と同様な測定を行なった結果を併記する。第1表の結果から明らかな様にポリオキシエチレン単位含有単量体を共重合しない重合体エマルションは少量の電解質添加によって機

第 1 表

記号	単量体使用量 (部)						20% WSP (部)	重合温度 (°C)	固形分濃度 (%)	粘度 (cps)	機械的安定性 (%)	化学的安定性 (%)	粒子径 (μ)
	St	BuA	MMA	SPMA	23M	30M							
a		80	104	8	8			40	41	18	0	70	0.12
b	46	46		4		4		65	21	5	0	75	0.13
c		420	530	20	30		150	40	41	22	0	65	0.12
d		430	540		30		150	40	41	11	0	60	0.13
e		88	104	8				40	41	16	0	<5	0.13
f	48	48		4				65	20	4	0	<5	0.11
g		450	530	20			150	40	41	19	0	<5	0.12
h		450	550				150	40	41	20	0	<5	0.12

(註-1) 略号はそれぞれ次のものを示す。

St: スチレン MMA: マチルマタクリレート 30M: ポリエチレングリコール(30モルモノメタクリレート)

WSP: マタクリル酸/p-スチレンスルホン酸ソーダ。=70/30の組成で共重合した水性重合体

実施例 3

単量体組成が次に示す様な ; (i) 本発明方法に従った単量体混合物及び比較例として (j) 23 M が本発明方法の範囲を越える単量体混合物を、実施例 1 と同様な要領に従って重合し、(i)、(j) 2 種類の水性エマルションを作製した。

かくして得られたエマルションの化学的安定性及び機械的安定性は著しく優れており、また固形分濃度、粘度及び粒子径はいずれも良好なものであった。

	(i)	(j)
23 M	20	35
S P M A	4	4
B u A	32	27
S t	44	34

かかる 2 種のエマルション (i)、(j) 及び実施例 1 の本発明方法にかかるエマルションの少量をそれぞれスライドガラスに広げ、20℃、65%RH の条件下に 24 時間乾燥し、更に 60℃ の乾燥に 3 時間放置することによって作製された 3 種の皮膜について、25℃ の水中に 24 時間浸漬放置する耐水試験を行なったところ、エマルション (j) から作製した皮膜は水中に溶解したが、エマルション (i) 及び実施例 1 のエマルションから作製した皮膜は何の变化も示さず、本発明方法にかかるエマルションから作製された皮膜が良好な耐水性を有していることが認められた。

特許出願人： 日本エクスラン工業株式会社

